

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-152082

(P2001-152082A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 163/00		C 0 9 D 163/00	4 J 0 3 8
5/03		5/03	
167/00		167/00	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平11-332946	(71) 出願人	000002934 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年11月24日(1999.11.24)	(72) 発明者	立花 真二 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー内
		(72) 発明者	藤井 達夫 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー内
		(74) 代理人	100071973 弁理士 谷 良隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉体塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 塗膜外観や耐ブロッキング性など粉体塗料本来の特性を保持したまま、塗膜の加工性や耐衝撃性および耐チッピング性を改良することができる粉体塗膜組成物を提供すること。

【解決手段】 内層の少なくとも一層がガラス転移温度(T_g) 20℃以下のポリマー層であり、最外層がT_g 50℃以上のポリマー層であって、該ガラス転移温度(T_g) 20℃以下のポリマー層を形成する単量体が分子内に不飽和二重結合を有するものであり、且つその単量体成分中、架橋性単量体が該ポリマーに対し0.1～60重量%の範囲で使用され、懸濁重合により合成された多層構造粒子を、それ以外の組成の合計量100重量部に対し1～30重量部分散させた粉体塗料用組成物が上記課題を解決した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】内層の少なくとも一層がガラス転移温度（Tg）20℃以下のポリマー層であり、最外層がガラス転移温度（Tg）50℃以上のポリマー層であって、該ガラス転移温度（Tg）20℃以下のポリマー層を形成する単量体成分が分子内に不飽和二重結合を有するものであり、且つその単量体成分中、架橋性単量体が該ポリマー層に対して0.1～60重量%の範囲で使用され、懸濁重合により合成された多層構造粒子を、それ以外の組成の合計100重量部に対し1～30重量部分散させてなる粉体塗料組成物。

【請求項2】多層構造粒子の最外層の0.5～35重量%が分子中に少なくとも1つ以上のカルボキシル基又はヒドロキシル基を含む単量体で変性されたものである請求項1記載の粉体塗料組成物。

【請求項3】粉体塗料がポリエステル系粉体塗料である請求項1又は2記載の粉体塗料組成物。

【請求項4】粉体塗料がエポキシ-ポリエステルハイブリッド系粉体塗料である請求項1又は2記載の粉体塗料組成物。

【請求項5】粉体塗料がエポキシ系粉体塗料である請求項1又は2記載の粉体塗料組成物。

【請求項6】多層構造粒子の重量平均粒子径が5μmを超え、100μm以下である請求項1～5のいずれかに記載の粉体塗料組成物。

【請求項7】多層構造粒子におけるガラス転移温度（Tg）が20℃以下のポリマー層の比率が多層構造粒子全体に対して30～98重量%である請求項1～6のいずれかに記載の粉体塗料組成物。

【請求項8】被塗物に粉体塗装を行うことにより第一塗膜を形成した後、第一塗膜上に粉体塗装を行うことにより第二塗膜を形成することにより得られる複層塗膜において、第一塗膜及び／又は第二塗膜が請求項1記載の粉体塗料組成物から得られるものである複層塗膜。

【請求項9】自動車車体塗装用である、請求項1～8のいずれかに記載の粉体塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車車体など特に外観が重視される部位に対して平滑性を損なわずに、加工性や耐衝撃性および耐チッピング性に優れた塗膜を形成する熱硬化性粉体塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、オゾン層破壊や温暖化、酸性雨等の地球的規模の環境破壊から、国際的に地球環境汚染対策が叫ばれており、これに伴い、各国政府により、環境保護の観点から各種規制が行われるようになってきた。その中で、有機溶剤の大気中への放出は大きな問題になっており、各業界においても脱溶剤化への流れが活発になっている。塗料業界においても従来の溶剤型塗料に代

わり得るものとして粉体塗料への期待が高まっている。しかしながら、粉体塗料の塗膜性能は溶剤型塗料に比較して、必ずしも満足のいくものとはなっていない。粉体塗料は溶剤型塗料と比較して、無溶剤であること以外に、一回の塗装により30～500μmの厚膜塗装ができるという特徴を有しているが、その反面、塗膜が厚くなることにより、たとえば折り曲げに対する亀裂の発生など塗膜の加工性が低下するという問題点がある。また、従来より使用されている道路資材や建築資材等のみならず、最近では自動車用途など特に外観性が重視される分野においても、ポリエステル系粉体塗料、エポキシ-ポリエステルハイブリッド系粉体塗料およびエポキシ系粉体塗料が検討されている。ところが、このようなポリエステル系粉体塗料やエポキシ-ポリエステルハイブリッド系粉体塗料およびエポキシ系粉体塗料においても塗膜の加工性、耐衝撃性および耐チッピング性が低いという問題点を有している。一方、塗装後、後加工を行うプレコートメタル用塗料としてもエポキシ系やポリエステル系粉体塗料が種々検討されており、塗装後の厳しい加工条件に耐えうる粉体塗料の開発要求も高まっている。いずれの粉体塗料系においても塗膜物性が溶剤系塗料のものに近づいてきたとはいえ、塗膜の加工性、耐衝撃性、特に自動車車体用途における耐チッピング性といった塗膜の靱性と、塗膜の外観、耐候性、耐ブロッキング性等の粉体特性との間において十分にバランスの取れたもの得られていないのが現状である。

【0003】一方、コアがゴム状ポリマーからなり、シェルがガラス状ポリマーからなるコアシェルポリマーに代表される多層構造粒子は従来から知られている。この様なコアシェルポリマー粒子を粉体塗料に応用した例が特公昭62-25709号や特開平9-12926号に示されている。特公昭62-25709号では、トルエン不溶分50%以上のゴム粒子をエポキシアクリレート、モノエチレン性グリシジルエステル、及びエチレン性単量体でグラフト重合したゴムを3～35重量部含有する、耐衝撃性に優れた粉体塗料用エポキシ樹脂組成物に関する技術が開示されている。しかしながら、この技術では、モノエチレン性グリシジルエステル由来のグリシジル基間の反応性が高いため、粒子の製造中、もしくは貯蔵中にエポキシ基の開環、架橋反応を起こしやすく、その結果、粉体塗料への分散性や塗膜外観が悪化するという問題点がある。特開平9-12926号では、グリシジル基を有する（メタ）アクリル系共重合体と多価カルボン酸系化合物と、ガラス転移温度（Tg）20℃以下のコア及びTg40℃以上のグリシジル基を含まないシェルからなるゴム粒子を含む、耐衝撃性、耐チッピング性に優れた塗膜を形成する熱硬化性粉体塗料組成物に関する技術が開示されている。この技術においては、粒子製造時に架橋性単量体やグラフト性単量体を使用していない多層構造粒子や市販の耐衝撃改良剤が使用

されており、耐衝撃性や耐チッピング性については改良効果が認められるものの、塗膜の加工性の改良については、満足な効果が得られず、また、粉体塗料の耐ブロッキング性が低下する事があるため、その適応範囲が限定されるという問題点を有している。また、自動車用途など特に外観性が重視される用途においては、溶剤型塗料並みの平滑性を必要とするが、上記に記載の多層構造粒子や市販の衝撃改良剤を使用した場合には塗膜の平滑性が著しく劣るため、満足な外観性が得られない。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点に鑑み、各種粉体塗料に対して優れた分散性を示し、また、塗膜外観や耐ブロッキング性など粉体塗料本来の特性を保持したまま、塗膜の加工性や耐衝撃性および耐チッピング性を改良することができる粉体塗料組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題点を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、内層の少なくとも一層がガラス転移温度（Tg）20℃以下のポリマー層であって、最外層がガラス転移温度（Tg）50℃以上のポリマー層であり、該ガラス転移温度（Tg）20℃以下のポリマー層を形成する単量体成分が分子内に不飽和二重結合を有するものであり、且つその単量体成分中、架橋性単量体が該ポリマー層に対して0.1～60重量%の範囲で使用され、懸濁重合により合成された多層構造粒子を、それ以外の組成の合計100重量部に

に対して1～30重量部分散させてなる粉体塗料組成物が、良好な塗膜外観や耐ブロッキング性など粉体塗料の特性を保持し、且つ優れた加工性や耐衝撃性および耐チッピング性などを備えた塗膜を形成することを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、
(1) 内層の少なくとも一層がガラス転移温度（Tg）20℃以下のポリマー層であり、最外層がガラス転移温度（Tg）50℃以上のポリマー層であって、該ガラス転移温度（Tg）20℃以下のポリマー層を形成する単量体成分が分子内に不飽和二重結合を有するものであり、且つその単量体成分中、架橋性単量体が該ポリマー層に対して0.1～60重量%の範囲でそれぞれ使用され、懸濁重合により合成された多層構造粒子を、それ以外

の組成の合計100重量部に対し1～30重量部分散させてなる粉体塗料組成物、(2) 多層構造粒子の最外層の0.5～35重量%が分子中に少なくとも1つ以上のカルボキシル基又はヒドロキシル基を含む単量体で変性されたものである前記(1)に記載の粉体塗料組成物、

(3) 粉体塗料がポリエステル系粉体塗料である前記

(1)又は(2)に記載の粉体塗料組成物、粉体塗料がエポキシ-ポリエステルハイブリッド系粉体塗料である前記(1)又は(2)に記載の粉体塗料組成物、(5) 粉体塗料がエポキシ系粉体塗料である前記(1)又は(2)

記載の粉体塗料組成物、(6) 多層構造粒子の重量平均粒子径が5μmを超え、100μm以下である前記

(1)～(5)のいずれかに記載の粉体塗料組成物、

(7) 多層構造粒子におけるガラス転移温度（Tg）が20℃以下のポリマー層の比率が多層構造粒子全体に対して30～98重量%である前記(1)～(6)のいずれかに記載の粉体塗料組成物、および(8) 被塗物に粉体塗装を行うことにより第一塗膜を形成した後、第一塗膜上に粉体塗装を行うことにより第二塗膜を形成することにより得られる複層塗膜において、第一塗膜及び/又は第二塗膜が前記(1)に記載の粉体塗料組成物から得られるものである複層塗膜、(9) 自動車車体塗装用である前記(1)～(8)のいずれかに記載の粉体塗料組成物である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる多層構造粒子は、先の段階の重合体粒子の存在下、後の段階の単量体を順次添加して重合するような連続した多段階懸濁重合法によって得ることができる。この多層構造粒子の製造について、一層目がガラス転移温度（Tg）20℃以下のポリマー層であり、二層目が最外層であってガラス転移温度（Tg）50℃以上のポリマー層を形成する場合の重合方法について詳細に述べる。まず、一層目反応は、重合によりガラス転移温度（Tg）20℃以下のポリマー層を形成する重合性単量体（I）をラジカル重合、つまり懸濁重合により、ガラス転移温度（Tg）が20℃以下のポリマー層を形成させ、次いで、二層目反応は、その懸濁液に、ガラス転移温度（Tg）50℃以上のポリマー層を形成する重合性単量体（II）を添加し、懸濁重合させることで、ガラス転移温度（Tg）50℃以上のポリマー層を形成させ、多層構造粒子懸濁液を得ることができる。

【0007】本発明の多層構造粒子製造において用いられるガラス転移温度は、多層構造粒子の各層ごとに、各ポリマー層を構成する各々の単量体の単独重合体のTgより、次式(1)、

$$1/T_g = \sum (W_n / T_{g,n}) \quad (1)$$

(式中T_gは、各成分の単独重合体の絶対温度で表したT_gであり、W_nは各成分の重量分率である。)から計算により求められる値を使用する。この式(1)において用いられる各成分の単独重合体のT_gとしては、例えばブチルアクリレートでは233K(−40℃)、メチルメタクリレートでは403K(130℃)である。一層目反応は重合によりT_g20℃以下のポリマー層を形成する重合性単量体（I）をラジカル重合、つまり懸濁重合により、T_g20℃以下のポリマー層を形成させる反応である。重合によりT_g20℃以下のポリマー層を形成する重合性単量体として好ましいものは、アルキル(メタ)アクリレート(a)40～99.9重量%、分子内に2個以上の不飽和二重結合を有する架橋性

単量体 (b) 0.1~60 重量%およびその他の共重合性単量体 (c) 0~59.9 重量%からなる単量体混合物である。前記のアルキル (メタ) アクリレート (a) としては、例えばエチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、イソノニル (メタ) アクリレート、ラウロイル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート等アルキル基の炭素数が2~20のアルキル (メタ) アクリレートを挙げる事ができる。それらの中でもブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、イソノニル (メタ) アクリレートなどアルキル基の炭素数が2~10のものが好ましく、特にブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソノニルアクリレートが好ましい。このアルキル (メタ) アクリレートは、重合によりTg 20℃以下のポリマー層を形成する重合性単量体 (I) 中、通常40~99.9 重量%、好ましくは50~99.5 重量%の範囲で用いられる。

【0008】またこの重合により得られるポリマー層のTgが20℃よりも高い場合は、十分な粉体塗料としての加工性や耐衝撃性および耐チッピング性が得られないことがある。したがって、Tg 20℃以下のポリマー層のTgは通常-80~20℃、好ましくは-70~10℃、さらに好ましくは、-60~0℃の範囲である。この一層目反応には、分子内に2個以上の不飽和二重結合を有する架橋性単量体 (b) を用いることにより、Tg 20℃以下のポリマー層の弾性率を調節したり、あるいは耐熱性、耐溶剤性等を付与させたりすることが可能になる。分子内に2個以上の不飽和二重結合を有する架橋性単量体 (b) としては、例えばジビニルベンゼン等の芳香族ジビニル単量体、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、オリゴエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート等のアルカンポリオールポリアクリレートまたはアルカンポリオールポリメタクリレート等、また異なる反応性の不飽和二重結合を有する単量体としては、例えばアリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート等の不飽和カルボン酸アリルエステル等、またウレタンジ (メタ) アクリレート、ポリブタジエンジ (メタ) アクリレート、エポキシジ (メタ) アクリレート等も挙げることができるが、特にエチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、アリルメタクリレート、ウレタンジ (メタ) アクリレート、ポリブタジエンジ (メタ) アクリレートが好ましく用いられる。

【0009】このような分子内に2個以上の不飽和二重結合を有する架橋性単量体 (b) は、重合によりTg 20℃以下のポリマー層を形成する重合性単量体 (I) 中通常0.1~60 重量%、好ましくは0.5~50 重量%の範囲で用いられる。さらに、一層目反応における (a) および (b) と共重合可能な共重合性単量体 (c) としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート等のアルキル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェノキシエチルアクリレート等の芳香族 (メタ) アクリレート等を挙げる事ができる。これらの内、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートが好適に使用される。またエポキシ基、カルボキシ基、水酸基、アミノ基等の官能基を持った単量体を共重合させることもできる。例えばエポキシ基を持つ単量体としては、グリシジルメタクリレート等が挙げられ、カルボキシ基を持つ単量体としては、メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等が挙げられる。水酸基を持つ単量体としては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。また、アミノ基を持つ単量体としては、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等が挙げられる。

【0010】これらの共重合性単量体 (c) は、重合によりTg 20℃以下のポリマー層を形成する重合性単量体 (I) 中、通常0~59.9 重量%、好ましくは0~49.5 重量%の範囲で用いられる。この一層目反応は、先に述べた重合によりTg 20℃以下のポリマー層を形成する重合性単量体 (I)、分散安定剤、油溶性のラジカル重合開始剤およびイオン交換水を重合容器に仕込んで、攪拌下に懸濁重合を行う。油溶性のラジカル重合開始剤を、予め重合性単量体に溶解させておくことが好ましい。前記分散安定剤としては、例えば、ゼラチン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリアリルアミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール部分ケン化物等の水溶性高分子、リン酸三カルシウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素等の無機物などが例示できる。これらの分散安定剤のうち、特にポリビニルアルコール部分ケン化物、ヒドロキシプロピルセルロース、リン酸三カルシウムが好ましく用いられる。またこれらの分散安定剤は一種類又は二種類以上使用できる。

【0011】分散安定剤の使用量は、例えば一層目反応

の重合性単量体 (I) 100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは0.5~10重量部程度である。油溶性のラジカル開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキシド、*o*-メトキシベンゾイルパーオキシド、*o*-クロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ系化合物等が例示される。これらのラジカル重合開始剤のうち、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等が好ましく用いられる。またこれらのラジカル重合開始剤は一種類又は二種類以上使用できる。ラジカル重合開始剤の使用量は、例えば一層目反応の重合性単量体 (I) 100重量部に対して0.1~5重量部、好ましくは0.1~3重量部程度である。必要に応じて単量体液滴の分散安定化のため界面活性剤、例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸エステルナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート等のアニオン界面活性剤やポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノステアレート等などのノニオン界面活性剤等を添加しても良い。またこれらの界面活性剤は一種類又は二種類以上使用できる。

【0012】界面活性剤の使用量は、例えば一層目反応の重合性単量体 (I) 100重量部に対して0.05~2重量部程度である。また必要に応じて水相重合の禁止剤、例えば亜硝酸ナトリウム等を添加しても良い。重合性単量体 (I) を懸濁重合してTg 20℃以下のポリマー粒子を生成させる工程では、反応開始に先立って、重合性単量体 (I)、分散安定剤、油溶性のラジカル重合開始剤およびイオン交換水の混合物を攪拌による剪断力により、単量体液滴を所望の大きさに調整するのが好ましい。この場合、100μm以下の微小な単量体液滴を形成するためには、ホモミキサー、ホモディスパー、ホモジナイザー、クレアミックス、ラインミキサー等の各種の分散手段を使用するのが好ましい。単量体液滴の大きさおよびその分布は用いる分散機の種類およびその回転速度などによる剪断力の調整により、制御することが可能である。このようにして調製された重合性単量体液滴を、通常ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度近傍まで昇温して重合反応を行うことにより、一層目反応のTg 20℃以下のポリマー粒子懸濁液が得られる。例えば、ラウロイルパーオキシドを用いる場合は55℃以上に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを用いる場合は65℃以上に昇温しラジカル重合を行うことにより、一層目反応のTg 20℃以下のポリマー粒子懸濁液が得られる。次に二層目反応においては、上述した一層目反応で得られたTg 20℃以下のポリマー粒子懸濁

液の存在下に、重合によりTg 50℃以上のポリマー層を形成する単量体 (II) を添加し、Tg 50℃以上のポリマー層を形成させる。このTgが50℃より低い場合は、粒子間の融着が起こり、ブロッキング等により作業性の悪化もしくは粉体塗料に混練した際の分散性に問題が生じることがある。したがって、Tg 50℃以上のポリマー層のTgは、50~140℃が好ましく、60~140℃がさらに好ましい。

【0013】本発明における二層目反応は、一層目反応により得られたTg 20℃以下のポリマー粒子の懸濁液に、Tg 50℃以上のポリマー層を形成する重合性単量体 (II) を添加してラジカル重合させ、多層構造粒子懸濁液を得る反応である。二層目ポリマーを形成する重合性単量体 (II) として好ましいものは、アルキル (メタ) アクリレート (d) および芳香族ビニル単量体 (e) から選ばれた少なくとも1種類の単量体、必要によりさらに分子内に2個以上の不飽和二重結合を有する架橋性単量体 (f) およびその他の共重合可能な共重合性単量体 (g) からなるものである。アルキル (メタ) アクリレート (d) には、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレートなど、炭素数1~4のアルキル (メタ) アクリレートが挙げられる。芳香族ビニル単量体 (e) としては、たとえばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどを挙げるができる。この (d) および (e) の単量体の合計使用量は、二層目反応に用いられる重合性単量体 (II) 中、通常50~100重量%、好ましくは60~100重量%である。二層目反応において分子内に2個以上の不飽和二重結合を有する架橋性単量体 (f) を用いることにより、多層構造粒子の分散性がさらに向上することもある。この分子内に2個以上の不飽和二重結合を有する架橋性単量体としては、前述の (b) と同じものが使用でき、二層目反応の重合性単量体 (II) 中、通常0~20重量%、好ましくは0~10重量%の範囲で使用することができる。

【0014】この二層目反応においては、(d)、(e) および (f) の単量体と共にこれらと共重合可能なその他の共重合性単量体 (g)、例えば (メタ) アクリロニトリル等のシアン化ビニル、メチルメタクリレート以外のアルキルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート、ウレタン (メタ) アクリレート等を共重合させることも可能である。また、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基等の官能基を持った単量体を共重合させることもできる。たとえばエポキシ基を持つ単量体としては、グリシジルメタクリレート等が挙げられ、カルボキシル基を持つ単量体としてはメタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等が挙げられる。水酸基を持つ単量体としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート等が挙げられ

る。また、アミノ基を持つ単量体としては、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等が挙げられる。また、粉体塗料の結着樹脂もしくは硬化剤と反応性を有する官能基、例えばカルボキシル基、ヒドロキシル基などを有する単量体で、Tg 50℃以上のポリマー層からなる最外層を変性することにより、加工性や耐衝撃性および耐チップング性を更に向上させることができる。カルボキシル基を有する単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等が挙げられる。また、ヒドロキシル基を有する単量体としては2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中で、カルボキシル基を有する単量体としてはメタクリル酸が、ヒドロキシル基を有する単量体としては2-ヒドロキシエチルメタクリレートが好適に用いられる。これら官能基を有する単量体の使用量は、Tg 50℃以上のポリマー層からなる最外層を形成する単量体に対して0.5~35重量%、好ましくは1~30重量%、より好ましくは2~25重量%である。これら官能基を有する単量体の使用量がこれより多い場合、多層構造粒子製造の際の固液分離が困難になるばかりでなく、粉体塗料への分散性が大きく低下してしまうことがある。このその他の共重合可能な共重合性単量体

(g)の使用量は、二層目反応における重合性単量体(II)中、通常0~40重量%、好ましくは0~30重量%である。

【0015】二層目反応に用いられる重合性単量体(I)の添加時期は、一層目反応の重合転化率が90%以上となった時期が望ましい。この時期があまり早すぎると、ポリマー粒子の脱水時や乾燥時にポリマー粒子間で凝集、融着が起こることがある。二層目反応における重合性単量体(II)の添加方法としては、先に述べた界面活性剤もしくは分散安定剤と共に予め乳化液、あるいは懸濁液を調製し、一括もしくは所定の時間をかけて供給する方法が好ましく用いられる。二層目反応において更に重合開始剤を添加することもできるが、油性のラジカル重合開始剤の場合は二層目反応の重合性単量体(I)に溶解して添加し、また、水溶性ラジカル重合開始剤の場合は水溶液の状態別途添加することができる。二層目反応に使用できる重合開始剤としては、前述の油性のラジカル重合開始剤が使用でき、また水溶性ラジカル重合開始剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩系重合開始剤、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)、メチルプロパンイソ酪酸ジメチル等のアゾ系重合開始剤等を用いることができる。またこれらのラジカル重合開始剤は

一種類又は二種類以上使用できる。

【0016】ラジカル重合開始剤の使用量は、例えば二層目反応の重合性単量体(II)100重量部に対し0.1~10重量部、好ましくは0.1~3重量部程度である。この添加量が多すぎると、新たな粒子や異形の粒子を生成し、多層構造をとらせることが困難となることがある。一層目反応のTg 20℃以下のポリマー層と二層目反応のTg 50℃以上のポリマー層の重量比は、通常95/5~30/70、好ましくは90/10~40/60、さらに好ましくは85/15~50/50の範囲である。一層目反応のTg 20℃以下のポリマー層がこの範囲よりも少ない場合は、十分な塗膜の靱性が得られないことがある。一方、一層目反応のTg 20℃以下のポリマー層がこの範囲よりも多い場合は、ポリマー粒子の脱水時や乾燥時にポリマー粒子間で凝集、融着が起こることがあり、また、たとえポリマー粒子が得られたとしても、ブロッキング等により作業性の悪化もしくは粉体塗料に混練した際の分散性に問題が生じることがある。懸濁重合により製造される多層構造粒子は、乳化重合により得られる多層構造粒子に比べ、以下の利点を持つ。まず第一に、懸濁重合では、その多層構造粒子に付着した分散安定剤や界面活性剤を容易にかつほぼ完全に除去することができることから、それらによる分散性の阻害が生じない。そのことが直接の原因かは定かではないが、分散性が改善された結果、外観が著しく向上する。第二に、乳化重合による多層構造粒子を用いた場合に比べ、得られる粉体塗料組成物の焼き付け時の熔融粘度が低下し、その結果表面外観が著しく向上する。

【0017】このようにして製造される多層構造粒子の重量平均粒子径は通常5μmを超え、100μm以下で、好ましくは5.5~50μm、さらに好ましくは6~30μmの範囲のものである。重量平均粒子径5μm以下のものは、平滑性の良い塗膜が得られないことがあり、その場合外観が劣る。また重量平均粒子径が100μmを越えるものは、塗膜表面のざらつきが目立ち、外観が著しく低下する。反応終了後に得られたポリマー粒子の単離方法としては、例えば遠心分離機や減圧濾過機により脱水し、減圧乾燥機等により乾燥する方法や、噴霧乾燥等が挙げられる。また単離前に、ポリマー粒子に付着した分散安定剤や界面活性剤を除去するため必要に応じて洗浄を行うことが望ましい。ポリマー粒子の乾燥は、常圧または減圧下、80℃以下の低温で行うことが好ましい。乾燥温度が80℃を越えると一部ポリマー粒子が融着することがある。得られたポリマー粒子は、そのまま、または粉体塗装時のフィッシュアイ(ブツ)の発生等を防止するため、例えば、100~400メッシュ程度の篩にかけて製品とすることができる。またこれらポリマー粒子は、さらに必要により、微粒子状シリカ等の無機微粒子、滑剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、他のポリマー微粒子等と混合して製品としても

よい。

【0018】本発明の粉体塗料組成物は粉体塗料を構成する結着樹脂、硬化剤、硬化触媒、発泡防止剤、多層構造粒子、顔料、及び各種添加剤から成るものであり、多層構造粒子の使用量は、それ以外の組成の合計量100重量部に対し通常1～30重量部、好ましくは2～25重量部、より好ましくは3～20重量部である。多層構造粒子の使用量がこれらの値より少ない場合、塗膜の加工性や耐衝撃性および耐チップング性の改良効果が得られないことがあり、逆にこれらの値より多い場合、溶解粘度が上昇するため、平滑性に優れた塗膜が得られず、外観が低下することがある。本発明において用いられる粉体塗料は、結着樹脂としてポリエステル樹脂を基本成分とするポリエステル系粉体塗料、ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂からなるエポキシ-ポリエステルハイブリッド系粉体塗料、エポキシ樹脂を基本成分とするエポキシ系粉体塗料、アクリル樹脂を基本成分とするアクリル系粉体塗料、更に、フェノール樹脂やユリア樹脂、メラミン樹脂を結着樹脂とする粉体塗料等が挙げられる。これらの内、ポリエステル系粉体塗料、エポキシ-ポリエステルハイブリッド系粉体塗料、エポキシ系粉体塗料、アクリル系粉体塗料、が好適に用いられ、ポリエステル系粉体塗料が特に好ましく用いられる。

【0019】本発明に用いるポリエステル系粉体塗料は当業者間においてポリエステル系粉体塗料として用いられるものであれば、特に限定されるものではない。例えば、一分子中に2つ以上の水酸基を有し、軟化点が60～150℃でかつ、数平均分子量が1000～2000の範囲にあるポリエステル樹脂が結着樹脂として好適に使用される。この際、硬化剤については、特に限定されるものではなく、一般的に使用される硬化剤、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、等脂肪族、芳香族又は脂環族イソシアネート、あるいはこれらイソシアネートと活性水素基を有する化合物との付加物、更にはこれらの化合物中のイソシアネート基をメタノール、イソプロパノール、ε-カプロラクタム等のブロック化剤でブロックしたブロックイソシアネート等を使用することができる。活性水素基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンの様な低分子量化合物やポリオール、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミドの様な各種高分子量物が挙げられる。また、ウレトジオン結合を有するノン・ブロックイソシアネートを使用することもできる。また、このポリエステル系粉体塗料には一分子中に少なくとも2つ以上のカルボキシル基を有するポリエステル樹脂を1、3、5-トリグリシジルイソシアヌレート(TGIC)により硬化させる塗料や、グリシジル基含有アクリル樹脂により硬化させる塗

料も含まれる。エポキシ-ポリエステルハイブリッド系粉体塗料についても上記ポリエステル系粉体塗料と同様に、当業者間においてポリエステル-エポキシ系粉体塗料と称して用いられている粉体塗料であれば、特に限定されるものではない。例えば、一分子中に少なくとも2つ以上のカルボキシル基を有するポリエステル樹脂と一分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を配合、硬化させるものが好適に使用される。この場合、ポリエステル樹脂が30重量%以上含まれた物が一般的に用いられる。

【0020】エポキシ系粉体塗料は、当業者間においてエポキシ系粉体塗料として用いられるものであれば、特に限定されるものではない。例えば、一分子中に2つ以上のエポキシ基を有する数平均分子量700～2800、エポキシ当量600～2000かつ軟化点が60～150℃の常温において固体状のエポキシ樹脂が結着樹脂として好適に使用される。この際、硬化剤については、特に限定されるものではなく、一般的に使用される硬化剤、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族アミン類、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン等の芳香族アミン類、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸等の無水酸類等が用いられる。また、一分子中に少なくとも2つ以上のカルボキシル基を有するポリエステル樹脂を上記硬化剤と併用することもできる。アクリル系粉体塗料は上記、ポリエステル系、エポキシ系粉体塗料と同様に、当業者間においてアクリル系粉体塗料と称して用いられている粉体塗料であれば、特に限定されるものではない。例えば、(メタ)アクリル酸エステル系単量体とグリシジル基を分子内に有する(メタ)アクリル酸エステル系単量体の共重合により合成された軟化点60℃～150℃の(メタ)アクリル系共重合体が結着樹脂として好適に使用される。この際、硬化剤についても、特に限定されるものではなく、一般的に使用される硬化剤、例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸等の無水酸類、ドデカンジカルボン酸等のジカルボン酸類、ジシアングリアミド等が使用できる。また、一分子中に少なくとも2つ以上のカルボキシル基を有するポリエステル樹脂を硬化剤として用いることもできる。

【0021】また、メタアクリル酸エステル系単量体と水酸基を分子内に有する(メタ)アクリル酸エステル系単量体の共重合により合成されたアクリル酸エステル系結着樹脂をブロックイソシアネート、ウレトジオンを含むノンブロックイソシアネートなどイソシアネート系硬化剤で硬化させる塗料も含まれる。本発明の粉体塗料組成物には、上記結着樹脂、硬化剤の他に、トリフェニルホスフィン等の硬化促進剤や酸化チタンなどの顔料、アクリルオリゴマーやシリコン等の流展剤、ベンゾイン等

発泡防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤を添加することがでる。本発明の粉体塗料組成物は、通常、当業者間において広く使用されている製造装置を用い、本発明の多層構造粒子、上記結着樹脂、硬化剤、さらに必要に応じて各種添加剤を乾式混合し、結着樹脂の軟化点以上の温度、具体的には50～130℃、好ましくは60～110℃で熔融混練後、必要に応じて粉碎、分級を行うことにより製造される。また、結着樹脂合成前の単量体や、合成中のオリゴマーに多層構造粒子を配合もしくは分散させ、その後、更に結着樹脂の合成を行ったり、あるいは合成終了後、多層構造粒子と結着樹脂を熔融混練する事により、あらかじめ多層構造粒子が分散した結着樹脂を調製し、この結着樹脂と硬化剤、及び各種添加剤を配合、熔融混練後、粉碎、分級を行うことにより製造することもできる。

【0022】本発明の粉体塗料組成物の乾式混合においては、タンブラー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、ハイスピードミキサー、ナウターミキサー等の各種ミキサーを用いることができる。熔融混練に用いられる装置としては加熱ロール機、加熱ニーダー機、エクストルーダー等が用いられる。粉碎機としてはハンマミル、ピンミル、ジェットミル等の衝撃式粉碎機が、分級機としては振動ふるい等が用いられる。得られた粉体塗料の重量平均粒子径は特に制限されないが、通常10～100μm、好ましくは20～80μmの範囲が好適である。上記製造法により得られた粉体塗料組成物は、例えば静電塗装法、流動浸漬法等、一般的な塗装方法により被着体に塗布した後、結着樹脂の融点以上、具体的には100～280℃、好ましくは130～240℃、さらに好ましくは140～200℃に加熱、硬化させることにより塗膜を形成させる。被着物としては、例えば鉄、亜鉛、錫、ステンレス、銅、アルミニウムなどの金属類、ガラス等の無機質類及びこれらの物に必要な応じてプラスト処理、燐酸鉄、リン酸亜鉛等の表面処理を施した物やプライマー、中塗り塗装を施した物などが使用できる。塗装膜厚は特に制限されないが、約15μm～1mm、好ましくは約15～300μm、特に好ましくは約20μm～100μmの範囲が好適である。

【0023】また被塗物に粉体塗装を行うことにより第一塗膜を形成した後、第一塗膜上に粉体塗装を行うことにより第二塗膜を形成することにより得られる複層塗膜において、第一塗膜及び／又は第二塗膜の形成に本発明の粉体塗料組成物を用いることにより、耐衝撃性および耐チッピング性に優れた複層塗膜を得ることもできる。このような複層塗膜は例えば、自動車車体塗装に好適に用いることができる。このような複層塗膜を形成する際、第一塗膜を形成する粉体塗料としては、ポリエステル系、ポリエステル-エポキシハイブリッド系、アクリル系、エポキシ系粉体塗料として当業者間において用いられるものであれば、特に限定されるものではない。こ

れらの内、ポリエステル系、ポリエステル-エポキシハイブリッド系が好ましく用いられる。第二塗膜を形成する粉体塗料も、上記のごときポリエステル系、ポリエステル-エポキシハイブリッド系、アクリル系もしくはエポキシ系粉体塗料として当業者間において用いられるものであれば、特に限定されるものではない。これらの内ポリエステル系もしくはアクリル系が好ましく、アクリル系粉体塗料がより好ましく使用される。また、第一塗膜及び第二塗膜を形成する粉体塗料として、少なくとも一層に本発明における粉体塗料組成物を含めばよい。

【0024】また、第一塗膜及び第二塗膜の密着性を改良するため、必要に応じてプライマー処理を行うこともできる。この際、用いられるプライマーとしては特に限定されるものではないが、粉体塗料が脱溶剤化塗料として使用される点を鑑み、有機溶剤を少量含むかもしくは全く含まない水系プライマーが好ましい。このような水系プライマーとしてはアクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系等、第一塗膜と第二塗膜の密着性に悪影響を与えないものであれば任意に使用できる。また、第一塗膜を形成後、所望によりカラーベース塗料を塗装することにより着色層を形成し、更に第二塗膜を形成する粉体塗料として、顔料等着色成分を含まないクリアーの粉体塗料を用いることにより、外観性、着色性に優れた複層塗膜を容易に得ることが出来る。この際用いられるカラーベース塗料としては、特に限定されるものではないが、上記プライマーと同様に水系のカラーベース塗料が好ましい。このような水系カラーベース塗料としては、アクリルエマルジョン及び／又はウレタンエマルジョン等と架橋剤を含有する水系塗料のうち、第一塗膜と第二塗膜の密着性に悪影響を与えないものであれば任意に使用できる。

【0025】上記の如く、着色層を形成させる場合、第二塗膜を形成する粉体塗料としては、透明性、外観等の点から、アクリル系クリアーの粉体塗料が好ましい。この複層塗膜を形成する際、第一塗膜を形成する粉体塗料を被塗物上に塗装した後、塗装された粉体塗料の融点まで加熱し、予め未硬化の粉体塗料により連続層を形成させる。その後、所望によりプライマー層や着色層を形成させ、さらに第二塗膜を形成する粉体塗料を塗装し、第一塗膜及び第二塗膜を形成する粉体塗料を同時に焼き付けることにより、複層塗膜を得ることもできる。また、第一塗膜を形成する粉体塗料を完全に硬化させた後、水系プライマーや水系カラーベース塗料を塗装し、更に第二塗膜を形成する粉体塗料の塗装を行い、ついで焼き付け硬化を行うことにより複層塗膜を得ることもできる。このような複層塗膜の形成方法は、例えば、自動車車体の粉体塗装方法として好適に利用できる。この際本発明における粉体塗料組成物を利用することにより、得られる塗膜の耐衝撃性および耐チッピング性や基材との密着性を向上させることが出来る。

【0026】

【実施例】以下、本発明について製造例、実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、製造例、実施例、比較例中の「部」は全て重量部を表す。また製造例、実施例、比較例中に用いる略語は下記の通りである。

単量体

n-ブチルアクリレート	BA
メチルメタクリレート	MMA
エチルアクリレート	EA
スチレン	SM
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	HEMA
メタクリル酸	MAA
グリシジルメタクリレート	GMA

架橋性単量体

1,4-ブチレンジグリコールジアクリレート	BGA
ジビニルベンゼン	DVB
アリルメタクリレート	ALMA
ポリブタジエン末端ジアクリレート	BAC-45
(大阪有機化学工業(株)製 分子量約4500)	
ポリウレタン末端ジアクリレート	M-1200
(東亜合成化学工業(株)製 分子量約5000)	
ポリウレタン末端ジアクリレート	TUA-1
(H ₂ XDI/PTMEG=1.0/0.7(当量比) : 分子量約3000)	

0)

分散剤

ポリビニルアルコール(ケン化度88%) PVA

その他

ジオクチルスルホコハク酸エステル

ナトリウム塩

脱イオン水

炭酸水素ナトリウム

過硫酸ナトリウム

ラウロイルパーオキサイド

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル AIBN

【0027】また、式(1)により各層のT_gを計算する際、各成分の単独重合体のT_gとして、以下の値を用いている。

BA	-40℃
MMA	130℃
EA	-24℃
SM	105℃
HEMA	55℃
MAA	228℃
GMA	46℃
BGA	100℃
DVB	100℃
ALMA	100℃
TUA-1	-30℃

M-1200 35℃

BAC-45 -45℃

重量平均粒子径の測定方法：懸濁重合により合成した多層構造粒子については、コールターマルチサイザーII

(コールター(株)製)を用い、電気抵抗法により測定した。また、乳化重合により合成した多層構造粒子については、動的光散乱測定装置(LPA-3000/LPA-3100 大塚電子(株)製)を用い、動的光散乱法により測定した。

10 【0028】製造例1 多層構造粒子Aの製造

5リットル重合容器内にDIW 2758g、5%PVA水溶液 300gを加え、TKホモミキサー(特殊機化工業(株)製)により9000rpmで撹拌を行ないながら、あらかじめ重合開始剤としてLPO 7.5gを溶解した、BA 1002g、BGA 18gからなる単量体混合液を一括で添加した。さらに一時間分散処理を行い単量体液滴を得た。この容器に撹拌機および還流冷却器を取り付け、窒素気流下で撹拌しながら70℃に昇温した。そのまま2時間反応を行った後、ポリマー粒子懸濁液からサンプリングを行い、単量体の重合転化率を測定したところ、98%であった。次いで、ポリマー粒子懸濁液を60℃に冷却し、以下に示す二層目を形成する単量体乳化液を10分かけて連続的に添加した。

二層目を形成する単量体乳化液

MMA 450g

EA 30g

AIBN 7.5g

1%SSS水溶液 135g

1%SHC水溶液 45g

30 DIW 138g

重合が始まり発熱ピークが観測された時点で80℃まで昇温し、3時間熟成反応を行った。その後、水酸化ナトリウムと過酸化水素水を添加し、PVAを完全に分解した。得られた懸濁液を室温まで冷却した後遠心機を用いて脱水洗浄し、更に60℃にて一昼夜送風乾燥し、200メッシュの篩にかけることにより、粒子間に凝集のない多層構造粒子A 1350gを得た。この多層構造粒子Aの重量平均粒子径は、7.9μmであった。また、この多層構造粒子Aの(1)式より求められるT_gは第一層が-38℃、第二層が115℃である。

40 【0029】製造例2 多層構造粒子Bの製造

5リットル重合容器内にDIW 2839g、5%PVA水溶液 309gを加え、TKホモミキサー(特殊機化工業(株)製)により9500rpmで撹拌を行ないながら、あらかじめ重合開始剤としてLPO 7.5gを溶解した、BA 1029g、BGA 21gからなる単量体混合液を一括で添加した。さらに一時間分散処理を行い単量体液滴を得た。この容器に撹拌機および還流冷却器を取り付け、窒素気流下で撹拌しながら70℃に昇温した。そのまま2時間反応を行った後、ポリマー

粒子懸濁液からサンプリングを行い、単量体の重合転化率を測定したところ、97%であった。次いで、ポリマー粒子懸濁液を60℃に冷却し、以下に示す二層目を形成する単量体乳化液を10分かけて連続的に添加した。

二層目を形成する単量体乳化液

MMA	390 g
EA	45 g
HEMA	15 g
AIBN	7.5 g
1%SSS水溶液	126 g
1%SHC水溶液	42 g
DIW	130 g

重合が始まり発熱ピークが観測された時点で80℃まで昇温し、3時間熟成反応を行った。その後、水酸化ナトリウムと過酸化水素水を添加し、PVAを完全に分解した。得られた懸濁液を室温まで冷却した後遠心機を用いて脱水洗浄し、更に60℃にて一昼夜送風乾燥し、200メッシュの篩にかけることにより、粒子間に凝集のない多層構造粒子B 1340 gを得た。この多層構造粒子Bの重量平均粒子径は、7.2 μmであった。また、この多層構造粒子Bの(1)式より求められるTgは第一層が-38℃、第二層が104℃である。

【0030】製造例3 多層構造粒子Cの製造

5リットル重合容器内にDIW 2839 g、5%PVA水溶液 309 gを加え、TKホモミキサー（特殊機化工業（株）製）により9000rpmで攪拌を行ないながら、あらかじめ重合開始剤としてLPO 7.5 gを溶解した、BA 718 g、BGA 10.5 g、ALMA 21 g、TUA-1 300 gからなる単量体混合液を一括で添加した。さらに一時間分散処理を行い単量体液滴を得た。この容器に攪拌機および還流冷却器を取り付け、窒素気流下で攪拌しながら70℃に昇温した。そのまま2時間反応を行った後、ポリマー粒子懸濁液からサンプリングを行い、単量体の重合転化率を測定したところ、96%であった。次いで、ポリマー粒子懸濁液を60℃に冷却し、以下に示す二層目を形成する単量体乳化液を10分かけて連続的に添加した。

二層目を形成する単量体乳化液

MMA	400.5 g
EA	45 g
BGA	4.5 g
AIBN	7.5 g
1%SSS水溶液	126 g
1%SHC水溶液	42 g
DIW	130 g

重合が始まり発熱ピークが観測された時点で80℃まで昇温し、3時間熟成反応を行った。その後、水酸化ナトリウムと過酸化水素水を添加し、PVAを完全に分解した。得られた懸濁液を室温まで冷却した後遠心機を用いて脱水洗浄し、更に60℃にて一昼夜送風乾燥し、20

0メッシュの篩にかけることにより、粒子間に凝集のない多層構造粒子C 1300 gを得た。この多層構造粒子Cの重量平均粒子径は、8.3 μmであった。また、この多層構造粒子Cの(1)式より求められるTgは第一層が-35℃、第二層が106℃である。

【0031】製造例4 多層構造粒子Dの製造

5リットル重合容器内にDIW 2839 g、5%PVA水溶液 309 gを加え、TKホモミキサー（特殊機化工業（株）製）により9000rpmで攪拌を行ないながら、あらかじめ重合開始剤としてLPO 7.5 gを溶解した、BA 718 g、BGA 10.5 g、ALMA 21 g、M-1200 300 gからなる単量体混合液を一括で添加した。さらに一時間分散処理を行い単量体液滴を得た。この容器に攪拌機および還流冷却器を取り付け、窒素気流下で攪拌しながら70℃に昇温した。そのまま2時間反応を行った後、ポリマー粒子懸濁液からサンプリングを行い、単量体の重合転化率を測定したところ、96%であった。次いで、ポリマー粒子懸濁液を60℃に冷却し、以下に示す二層目を形成する単量体乳化液を10分かけて連続的に添加した。

二層目を形成する単量体乳化液

MMA	400.5 g
EA	45 g
BGA	4.5 g
AIBN	7.5 g
1%SSS水溶液	126 g
1%SHC水溶液	42 g
DIW	130 g

重合が始まり発熱ピークが観測された時点で80℃まで昇温し、3時間熟成反応を行った。その後、水酸化ナトリウムと過酸化水素水を添加し、PVAを完全に分解した。得られた懸濁液を室温まで冷却した後遠心機を用いて脱水洗浄し、更に60℃にて一昼夜送風乾燥し、200メッシュの篩にかけることにより、粒子間に凝集のない多層構造粒子D 1280 gを得た。この多層構造粒子Dの重量平均粒子径は、7.9 μmであった。また、この多層構造粒子Dの(1)式より求められるTgは第一層が-20℃、第二層が106℃である。

【0032】製造例5 多層構造粒子Eの製造

5リットル重合容器内にDIW 2839 g、5%PVA水溶液 309 gを加え、TKホモミキサー（特殊機化工業（株）製）により9000rpmで攪拌を行ないながら、あらかじめ重合開始剤としてLPO 7.5 gを溶解した、BA 718 g、BGA 10.5 g、ALMA 21 g、BAC-45 300 gからなる単量体混合液を一括で添加した。さらに一時間分散処理を行い単量体液滴を得た。この容器に攪拌機および還流冷却器を取り付け、窒素気流下で攪拌しながら70℃に昇温した。そのまま2時間反応を行った後、ポリマー粒子懸濁液からサンプリングを行い、単量体の重合転化率を測

定したところ、96%であった。次いで、ポリマー粒子懸濁液を60℃に冷却し、以下に示す二層目を形成する単量体乳化液を10分かけて連続的に添加した。

二層目を形成する単量体乳化液

MMA	400.5 g
EA	45 g
BGA	4.5 g
AIBN	7.5 g
1%SSS水溶液	126 g
1%SHC水溶液	42 g
DIW	130 g

重合が始まり発熱ピークが観測された時点で80℃まで昇温し、3時間熟成反応を行った。その後、水酸化ナトリウムと過酸化水素水を添加し、PVAを完全に分解した。得られた懸濁液を室温まで冷却した後遠心機を用いて脱水洗浄し、更に60℃にて一昼夜送風乾燥し、200メッシュの篩にかけることにより、粒子間に凝集のない多層構造粒子E 1280 gを得た。この多層構造粒子Eの重量平均粒子径は、8.0 μmであった。また、この多層構造粒子Eの(1)式より求められるTgは第一層が-39℃、第二層が106℃である。

【0033】製造例6 多層構造粒子Fの製造

5リットル重合容器内にDIW 2839 g、5%PVA水溶液 309 gを加え、TKホモミキサー（特殊機化工業（株）製）により9500 rpmで攪拌を行ないながら、あらかじめ重合開始剤としてLPO 7.5 gを溶解した、BA 1029 g、BGA 21 gからなる単量体混合液を一括で添加した。さらに一時間分散処理を行い単量体液滴を得た。この容器に攪拌機および還流冷却器を取り付け、窒素気流下で攪拌しながら70℃に昇温した。そのまま2時間反応を行った後、ポリマー粒子懸濁液からサンプリングを行い、単量体の重合転化率を測定したところ、97%であった。次いで、ポリマー粒子懸濁液を60℃に冷却し、以下に示す二層目を形成する単量体乳化液を10分かけて連続的に添加した。

二層目を形成する単量体乳化液

MMA	390 g
EA	45 g
MAA	15 g
AIBN	7.5 g
1%SSS水溶液	126 g
1%SHC水溶液	42 g
DIW	130 g

重合が始まり発熱ピークが観測された時点で80℃まで昇温し、3時間熟成反応を行った。その後、水酸化ナトリウムと過酸化水素水を添加し、PVAを完全に分解した。得られた懸濁液を室温まで冷却した後遠心機を用いて脱水洗浄し、更に60℃にて一昼夜送風乾燥し、200メッシュの篩にかけることにより、粒子間に凝集のない多層構造粒子F 1320 gを得た。この多層構造粒

子Fの重量平均粒子径は、7.4 μmであった。また、この多層構造粒子Fの(1)式より求められるTgは第一層が-38℃、第二層が109℃である。

【0034】製造例7 多層構造粒子Gの製造

5リットル重合容器内にDIW 3447 g、5%PVA水溶液 375 gを加え、TKホモミキサー（特殊機化工業（株）製）により9000 rpmで攪拌を行ないながら、あらかじめ重合開始剤としてLPO 15.3 gを溶解した、BA 1198 g、BGA 25.5 g、ALMA 51 gからなる単量体混合液を一括で添加した。さらに一時間分散処理を行い単量体液滴を得た。この容器に攪拌機および還流冷却器を取り付け、窒素気流下で攪拌しながら70℃に昇温した。そのまま2時間反応を行った後、ポリマー粒子懸濁液からサンプリングを行い、単量体の重合転化率を測定したところ、98%であった。次いで、ポリマー粒子懸濁液を60℃に冷却し、以下に示す二層目を形成する単量体乳化液を10分かけて連続的に添加した。

二層目を形成する単量体乳化液

MMA	185 g
EA	23 g
BGA	2.3 g
HEMA	15 g
AIBN	5.6 g
1%SSS水溶液	63 g
1%SHC水溶液	21 g
DIW	65 g

重合が始まり発熱ピークが観測された時点で80℃まで昇温し、3時間熟成反応を行った。その後、水酸化ナトリウムと水を添加し、PVAを完全に分解した。得られた懸濁液を室温まで冷却した後遠心機を用いて脱水洗浄し、更に60℃にて一昼夜送風乾燥し、200メッシュの篩にかけることにより、粒子間に凝集のない多層構造粒子G 1250 gを得た。この多層構造粒子Gの重量平均粒子径は、8.1 μmであった。また、この多層構造粒子Gの(1)式より求められるTgは第一層が-35℃、第二層が101℃である。

【0035】製造例8 多層構造粒子Hの製造

5リットル重合容器内にDIW 2839 g、5%PVA水溶液 309 gを加え、TKホモミキサー（特殊機化工業（株）製）により9000 rpmで攪拌を行ないながら、あらかじめ重合開始剤としてLPO 7.5 gを溶解した、BA 568 g、BGA 10.5 g、ALMA 21 g、BAC-45 450 gからなる単量体混合液を一括で添加した。さらに一時間分散処理を行い単量体液滴を得た。この容器に攪拌機および還流冷却器を取り付け、窒素気流下で攪拌しながら70℃に昇温した。そのまま2時間反応を行った後、ポリマー粒子懸濁液からサンプリングを行い、単量体の重合転化率を測定したところ、96%であった。次いで、ポリマー粒子

懸濁液を60℃に冷却し、以下に示す二層目を形成する単量体乳化液を10分かけて連続的に添加した。

二層目を形成する単量体乳化液

MMA	385 g
EA	45 g
BGA	4.5 g
HEMA	15 g
AIBN	7.5 g
1%SSS水溶液	127 g
1%SHC水溶液	42 g
DIW	130 g

重合が始まり発熱ピークが観測された時点で80℃まで昇温し、3時間熟成反応を行った。その後、水酸化ナトリウムと過酸化水素水を添加し、PVAを完全に分解した。得られた懸濁液を室温まで冷却した後遠心機を用いて脱水洗浄し、更に60℃にて一昼夜送風乾燥し、200メッシュの篩にかけることにより、粒子間に凝集のない多層構造粒子H 1280 gを得た。この多層構造粒子Hの重量平均粒子径は、8.0 μmであった。また、この多層構造粒子Hの(1)式より求められるTgは第一層が-40℃、第二層が104℃である。

【0036】製造例9 多層構造粒子Iの製造

5リットル重合容器内にDIW 2839 g、5%PVA水溶液 309 gを加え、TKホモミキサー（特殊機化工業（株）製）により9000 rpmで撹拌を行ないながら、あらかじめ重合開始剤としてLPO 7.5 gを溶解した、SM 882 g、BA 105 g、57% DVB 21 g、ALMA 42 gからなる単量体混合液を一括で添加した。さらに一時間分散処理を行い単量体液滴を得た。この容器に撹拌機および還流冷却器を取り付け、窒素気流下で撹拌しながら70℃に昇温した。そのまま2時間反応を行った後、ポリマー粒子懸濁液からサンプリングを行い、単量体の重合転化率を測定したところ、96%であった。次いで、ポリマー粒子懸濁液を60℃に冷却し、以下に示す二層目を形成する単量体乳化液を10分かけて連続的に添加した。

二層目を形成する単量体乳化液

MMA	400 g
EA	45 g
BGA	4.5 g
AIBN	7.5 g
1%SSS水溶液	127 g
1%SHC水溶液	42 g
DIW	130 g

重合が始まり発熱ピークが観測された時点で80℃まで昇温し、3時間熟成反応を行った。その後、水酸化ナトリウムと過酸化水素水を添加し、PVAを完全に分解した。得られた懸濁液を室温まで冷却した後遠心機を用いて脱水洗浄し、更に60℃にて一昼夜送風乾燥し、200メッシュの篩にかけることにより、粒子間に凝集のない

多層構造粒子I 1410 gを得た。この多層構造粒子Iの重量平均粒子径は、7.9 μmであった。また、この多層構造粒子Iの(1)式より求められるTgは第一層が83℃、第二層が106℃である。

【0037】製造例10 多層構造粒子Jの製造

5リットル重合容器内にDIW 2839 g、5%PVA水溶液 309 gを加え、TKホモミキサー（特殊機化工業（株）製）により9000 rpmで撹拌を行ないながら、あらかじめ重合開始剤としてLPO 7.5 gを溶解した、BA 987 g、BGA 21 g、ALMA 42 gからなる単量体混合液を一括で添加した。さらに一時間分散処理を行い単量体液滴を得た。この容器に撹拌機および還流冷却器を取り付け、窒素気流下で撹拌しながら70℃に昇温した。そのまま2時間反応を行った後、ポリマー粒子懸濁液からサンプリングを行い、単量体の重合転化率を測定したところ、98%であった。次いで、ポリマー粒子懸濁液を60℃に冷却し、以下に示す二層目を形成する単量体乳化液を10分かけて連続的に添加した。

二層目を形成する単量体乳化液

EA	445 g
BGA	4.5 g
AIBN	7.5 g
1%SSS水溶液	127 g
1%SHC水溶液	42 g
DIW	130 g

重合が始まり発熱ピークが観測された時点で80℃まで昇温し、3時間熟成反応を行った。その後、水酸化ナトリウムと過酸化水素水を添加し、PVAを完全に分解した。得られた懸濁液を室温まで冷却した後遠心機を用いて脱水洗浄し、更に60℃にて一昼夜送風乾燥し、100メッシュの篩にかけることにより、多層構造粒子J 750 gを得た。この多層構造粒子Jの重量平均粒子径は、8.0 μmであった。また、この多層構造粒子Jの(1)式より求められるTgは第一層が-35℃、第二層が-23℃である。

【0038】製造例11 多層構造粒子Kの製造

5リットル重合容器内にDIW 2839 g、5%PVA水溶液 309 gを加え、TKホモミキサー（特殊機化工業（株）製）により9000 rpmで撹拌を行ないながら、あらかじめ重合開始剤としてLPO 7.5 gを溶解した、BA 1050 gからなる単量体を一括で添加した。さらに一時間分散処理を行い単量体液滴を得た。この容器に撹拌機および還流冷却器を取り付け、窒素気流下で撹拌しながら70℃に昇温した。そのまま2時間反応を行った後、ポリマー粒子懸濁液からサンプリングを行い、単量体の重合転化率を測定したところ、98%であった。次いで、ポリマー粒子懸濁液を60℃に冷却し、以下に示す二層目を形成する単量体乳化液を10分かけて連続的に添加した。

二層目を形成する単量体乳化液

MMA	405 g
EA	45 g
AIBN	7.5 g
1%SSS水溶液	127 g
1%SHC水溶液	42 g
DIW	130 g

重合が始まり発熱ピークが観測された時点で80℃まで昇温し、3時間熟成反応を行った。その後、水酸化ナトリウムと過酸化水素水を添加し、PVAを完全に分解した。得られた懸濁液を室温まで冷却した後遠心機を用いて脱水洗浄し、更に60℃にて一昼夜送風乾燥し、200メッシュの篩にかけることにより、粒子間に凝集のない多層構造粒子K 1120gを得た。この多層構造粒子Kの重量平均粒子径は、8.0μmであった。また、この多層構造粒子Kの(1)式より求められるTgは第一層が-40℃、第二層が107℃である。

【0039】製造例12 多層構造粒子Lの製造

2リットル還流冷却器付重合容器内にDIW 506g、1%NP水溶液 2.5g、1%SHC水溶液 16.4gを仕込み、窒素気流下で攪拌しながら70℃に昇温した。昇温後、EA 8gを添加し、10分間攪拌後、2%SPS水溶液 4.1gを添加し、更に1時間攪拌を行うことによりシードラテックスを得た。引き続き、70℃において、2%SPS水溶液 51gを添加した後、BA 631g、BGA 13.4g、ALMA 26.9g、1%NP水溶液 408g、1%SHC水溶液 68gからなる第一層を形成する単量体乳化液を240分かけて連続フィードを行った。フィード終了後、更に70℃にて60分間攪拌を行い、熟成反応を行った。次に、70℃に保ったまま、2%SPS水溶液を7.2g添加した後、MMA 107g、EA 12g、BGA 1.2g、1%NP水溶液 48g、1%SHC水溶液 12gからなる第二層を形成する単量体乳化液を150分かけて連続フィードを行った。フィード終了後、80℃に昇温し、更に60分間攪拌を行い、熟成反応を行った。熟成反応終了後、30℃まで冷却し、300メッシュのステンレス金網にて濾過し、重量平均粒子径0.53μmである多層構造粒子Lのラテックスを得た。このラテックスを-30℃で一旦凍結させ、融解後、遠心脱水機で脱水洗浄を行い、更に60℃で一昼夜送風乾燥して多層構造粒子L 780gを得た。この多層構造粒子Lの(1)式より求められるTgは第一層が-35℃、第二層が106℃である。

【0040】製造例13 多層構造粒子Mの製造

10

30

40

*

* 第二層を形成する単量体乳化液をMMA 99g、EA 12g、BGA 1.2g、HEMA 8.0g、1%NP水溶液 48g、1%SHC水溶液 12gに変更した以外は製造例12と同様に行い、多層構造粒子M 780gを得た。この多層構造粒子Mの重量平均粒子径は0.49μmであった。この多層構造粒子Mの

(1)式より求められるTgは第一層が-35℃、第二層が101℃である。

【0041】製造例14 多層構造粒子Nの製造

5リットル重合容器内にDIW 2839g、5%PVA水溶液 309gを加え、TKホモミキサー(特殊機化工業(株)製)により9000rpmで攪拌を行ないながら、あらかじめ重合開始剤としてLPO 7.5gを溶解した、BA 1029g、BGA 21gからなる単量体混合液を一括で添加した。さらに一時間分散処理を行い単量体液滴を得た。この容器に攪拌機および還流冷却器を取り付け、窒素気流下で攪拌しながら70℃に昇温した。そのまま2時間反応を行った後、ポリマー粒子懸濁液からサンプリングを行い、単量体の重合転化率を測定したところ、97%であった。次いで、ポリマー粒子懸濁液を60℃に冷却し、以下に示す二層目を形成する単量体乳化液を10分かけて連続的に添加した。

二層目を形成する単量体乳化液

MMA	390 g
EA	45 g
GMA	15 g
AIBN	7.5 g
1%SSS水溶液	127 g
1%SHC水溶液	42 g
DIW	130 g

重合が始まり発熱ピークが観測された時点で80℃まで昇温し、3時間熟成反応を行った。その後、水酸化ナトリウムと過酸化水素水を添加し、PVAを完全に分解した。得られた懸濁液を室温まで冷却した後遠心機を用いて脱水洗浄し、更に60℃にて一昼夜送風乾燥し、200メッシュの篩にかけることにより、粒子間に凝集のない多層構造粒子N 1110gを得た。この多層構造粒子Nの重量平均粒子径は、8.0μmであった。また、この多層構造粒子Nの(1)式より求められるTgは第一層が-38℃、第二層が103℃である。製造例1~14により得られた多層構造粒子A~Nの重合組成比及び、各層のTg、粒子径を〔表1〕に示す。

【0042】

〔表1〕

		製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9	製造例 10	製造例 11	製造例 12	製造例 13	製造例 14
多層構造粒子		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
一層目 (重量%)	BA	98.2	98.0	68.4	68.4	68.4	98.0	94.0	54.1	10.0	94.0	100.0	94.0	94.0	98.0
	St									84.0					
	BGA	1.8	2.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	1.0		2.0		2.0	2.0	2.0
	DVB									2.0					
	ALMA			2.0	2.0	2.0		4.0	2.0	4.0	4.0		4.0	4.0	
	TUA-1			28.6											
	M-1200				28.6										
	BAC-45					28.6			42.9						
一層目 Tg (°C)		-38	-38	-35	-20	-39	-38	-35	-40	83	-35	-40	-35	-35	-38
二層目 (重量%)	MEA	93.75	86.67	89.00	89.00	89.00	86.67	82.33	85.67	89.00		90.00	89.00	82.33	86.67
	EA	5.25	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	99.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	BGA			1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	
	HEMA		3.33					6.67	3.33					6.67	
	BAA						3.33								
二層目 Tg (°C)		115	104	106	106	106	109	101	104	106	-23	107	106	101	103
一層目/二層目(重量)		68/32	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	85/15	70/30	70/30	70/30	70/30	85/15	85/15	70/30
混合方法		懸濁混合	懸濁混合	懸濁混合	懸濁混合	懸濁混合	懸濁混合	懸濁混合	懸濁混合	懸濁混合	懸濁混合	懸濁混合	懸濁混合	乳化混合	乳化混合
重量平均粒子径 (nm)		7.9	7.2	8.3	7.9	8.0	7.4	8.1	8.0	7.9	7.9	8.0	0.53	0.49	8.0

【0043】本発明の実施例において使用される粉体塗料の構成成分は以下の通りである。

結着樹脂

エピクロン 4055RP：大日本インキ化学工業（株）

製エポキシ樹脂

ファインディック M-8050：大日本インキ化学工業（株）製 ヒドロキシル基末端ポリエステル樹脂

ファインディック A-224S：大日本インキ化学工業（株）製 グリシジル基含有アクリル樹脂

ユビカコート GV-230：日本ユビカ（株）製 酸末端ポリエステル樹脂硬化剤

アジピン酸ジヒドラジド（ADH）：日本ヒドラジン工業（株）製

VESTAGON B-1530：ヒュルス社製 プロックイソシアネート

デカンジカルボン酸（DDA）：宇部興産（株）製

ARALDITE PT810：チバガイギー社製 トリグリシジルイソシアヌレート

硬化触媒

トリフェニルホスフィン（TPP）：北興化学工業（株）製

ARALDITE DT-312：チバガイギー社製

発泡防止剤

ベンゾイン

流展剤

アクロナール 4F：バスフ社製

顔料

タイベーク CR-90：石原産業（株）製 酸化チタン

【0044】実施例 1

〔表 2〕に示す配合割合にて樹脂、硬化剤、硬化触媒、発泡防止剤、流展剤、顔料及び製造例 1 で得た多層構造粒子 A 10 部をハイスピードミキサーにてブレンド後、エクストルーダーにて 120℃の条件下、熔融混練

を行った。冷却後、粉砕機にて微粉砕し、150メッシュの篩を通過した区分を集め多層構造粒子 A が分散したエポキシ系粉体塗料組成物を得た。得られた粉体塗料組成物を冷間圧延鋼板に乾燥塗膜が 50～70μm となるように静電粉体塗装し、190℃、20 分の焼き付け条件にて硬化させて塗装板を作成した。

【0045】実施例 2

エクストルーダーによる熔融混練温度を 110℃にした以外は実施例 1 と同様の方法により、多層構造粒子 A が 10 部添加されたエポキシ系ポリエステルハイブリッド系粉体塗料組成物を得た。得られた粉体塗料組成物を冷間圧延鋼板に乾燥塗膜が 50～70μm となるように静電粉体塗装し、170℃、20 分の焼き付け条件にて硬化させて塗装板を作成した。

【0046】実施例 3

エクストルーダーによる熔融混練温度を 110℃として、多層構造粒子 A の添加量を 5 部に変更した以外は実施例 1 と同様の方法により多層構造粒子 A が分散したポリエステル系粉体塗料組成物を得た。得られた粉体塗料組成物を冷間圧延鋼板に乾燥塗膜が 50～70μm となるように静電粉体塗装し、190℃、20 分の焼き付け条件にて硬化させて塗装板を作成した。

40 実施例 4, 5

実施例 4 では多層構造粒子 A を 10 部、実施例 5 では多層構造粒子 A を 20 部添加した以外は実施例 3 と同様の方法によりポリエステル系粉体塗料組成物及び塗装板を得た。

実施例 6

エクストルーダーによる熔融混練温度を 110℃にした以外は実施例 1 と同様の方法により多層構造粒子 A が 10 部分散されたアクリル系粉体塗料組成物を得た。得られた粉体塗料組成物を冷間圧延鋼板に乾燥塗膜が 50～70μm となるように静電粉体塗装し、170℃、20

分の焼き付け条件にて硬化させて塗装板を作成した。

【0047】実施例7～9

多層構造粒子Aの代わりに実施例7では多層構造粒子Bを5部、実施例8では多層構造粒子Bを10部、実施例9では多層構造粒子Bを20部添加した以外は実施例3と同様の方法によりポリエステル系粉体塗料組成物及び塗装板を得た。

実施例10～12

多層構造粒子Aの代わりに、実施例10では多層構造粒子Cを、実施例11では多層構造粒子Dを、実施例12では多層構造粒子Eをそれぞれ10部添加した以外は実施例3と同様の方法によりポリエステル系粉体塗料組成物及び塗装板を得た。

【0048】実施例13

エクストルーダーによる熔融混練温度を110℃にした以外は実施例1と同様の方法により多層構造粒子Fが10部分散したポリエステル系粉体塗料組成物を得た。得られた粉体塗料組成物を冷間圧延鋼板に乾燥塗膜が50～70μmとなるように静電粉体塗装し、200℃、20分の焼き付け条件にて硬化させて塗装板を作成した。

実施例14、15

多層構造粒子Fの代わりに実施例14では多層構造粒子Gを、実施例15では多層構造粒子Hをそれぞれ10部添加した以外は実施例13と同様の方法によりポリエステル系粉体塗料組成物及び塗装板を得た。

【0049】比較例1

多層構造粒子Aを添加しない以外は実施例1と同様の方法によりエポキシ系粉体塗料組成物及び塗装板を得た。

比較例2

多層構造粒子Aを添加しない以外は実施例2と同様の方法によりエポキシ-ポリエステルハイブリッド系粉体塗料組成物及び塗装板を得た。

比較例3

多層構造粒子Aを添加しない以外は実施例3と同様の方法によりポリエステル系粉体塗料組成物及び塗装板を得た。

比較例4

多層構造粒子Aを添加しない以外は実施例6と同様の方法によりアクリル系粉体塗料組成物及び塗装板を得た。

比較例5

多層構造粒子Fを添加しない以外は実施例13と同様の方法によりポリエステル系粉体塗料組成物及び塗装板を得た。

【0050】比較例6～8

多層構造粒子Aの代わりに、多層構造粒子I～Kをそれぞれ10部添加した以外は実施例3と同様の方法によりポリエステル系粉体塗料組成物及び塗装板を得た。

比較例9

多層構造粒子Aの代わりに、多層構造粒子Kを10部添加した以外は実施例6と同様の方法によりアクリル系粉

体塗料組成物及び塗装板を得た。

比較例10、11

多層構造粒子Aの代わりに比較例10では多層構造粒子Lを、比較例11では多層構造粒子Mをそれぞれ10部添加した以外は実施例3と同様の方法によりポリエステル系粉体塗料組成物及び塗装板を得た。

比較例12

多層構造粒子Aの代わりに、多層構造粒子Nを10部添加した以外は実施例1と同様の方法によりエポキシ系粉体塗料組成物及び塗装板を得た。実施例1～15及び比較例1～12で得られた粉体塗料組成物及び塗装板の性能を以下の基準で評価し、その結果を〔表2〕および〔表3〕に示した。

【0051】粉体特性の試験方法

耐ブロッキング性：粉体塗料を40℃で28日間貯蔵後、粉体塗料の凝集度合いを目視で確認し、判断した。

○；塊が無く、流動性良好。

△；塊が生じているが、簡単にほぐれる。

×；ほぐれない塊がある。

塗膜物性の試験方法

塗膜外観：塗膜の仕上がり外観を目視により確認し、次の基準で判断した。

○；良好。

△；若干平滑性が劣る。

×；ユズ肌状である。

××；艶消し状である。

鏡面光沢度：JIS K-5400準拠。日本電色工業（株）製 GLOSSMETER（60°-60°）を用いて測定した。

エリクセン：JIS K-5400準拠。エリクセン試験機により塗膜に割れが生じるまでの押し込み距離を測定した。

耐衝撃性：JIS K-5400準拠。デュボン式衝撃試験によりφ1/2インチ、1000gのおもりを塗膜に落下させた際に塗膜に割れやはがれが生じる高さを測定した。

耐チップング性：飛石試験機 JA-400（スガ試験機（株）製）を用いて、飛石試験を行った。塗装した冷間圧延鋼板を-20℃の冷凍庫に一昼夜放置し、翌日飛石試験機に45°の角度で取り付け、直ちに碎石を吹き付け、目視で塗膜面を確認し判断した。碎石はJIS A-5001に規定された道路用碎石6号を使用し、塗装した冷間圧延鋼板毎に500gを0.49MPa（10単位：5kgf/cm²）の圧力で吹き付けた。

○；塗膜に傷はあるが、冷間圧延鋼板からののはがれはない。

×；冷間圧延鋼板から塗膜のはがれがある。

耐屈曲性（加工性）：JIS K-5400準拠。屈曲試験機により塗装板を180°折り曲げ、屈曲部を20倍ルーペで観察し、塗膜に亀裂が発生しない最短の径を

数値 (mm) で示した。

* [表 2]

[0052]

*

	試験 1	試験 2	試験 3	試験 4	試験 5	試験 6	試験 7	試験 8	試験 9	試験 10	試験 11	試験 12	試験 13	試験 14	試験 15
樹脂の系統	エポキシ4055RP	55.3	29.4	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
樹脂	フィニッシュ W-8050			46.7	46.7	46.7	47.3	46.7	46.7	46.7	46.7	46.7			
	フィニッシュ A-224S														
	エポキシ GT-230														
硬化剤	ADE	4.2											47.1	47.1	47.1
	エポキシ GT-230		29.4												
硬化剤	VESTAGON B-1530			9.3	9.3	9.3	8.7	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3			
	DGA														
	ARALDITE PT-810														
樹脂	アクリロニール 4F	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
その他	TPP		0.2												
	ペンソリン		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
	ARALDITE DT-312														
樹脂	タイベーク CR-90	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	3.1	3.1	3.1
多層構造粒子	製造例 1 (A)	10.0	10.0	5.0	10.0	20.0	10.0	5.0	10.0	20.0					
	製造例 2 (B)														
	製造例 3 (C)														
	製造例 4 (D)										10.0				
	製造例 5 (E)											10.0			
	製造例 6 (F)												10.0		
	製造例 7 (G)													10.0	
	製造例 8 (H)														10.0
耐プロット性 (40℃, 28日間)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塗膜外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
断面光沢度 (60°角)	85	85	87	85	83	85	87	85	83	85	85	85	85	85	85
塗膜厚 (μm)	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70
エリクセン (mm)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
衝撃強度 (cm)	45	50	45	50	50	45	45	50	50	50	50	50	50	50	50
耐チッピング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐屈曲性 (°mm)	2	0	4	2	0	2	2	1	0	1	1	2	2	0	0

[0053]

[表 3]

	試験 1	試験 2	試験 3	試験 4	試験 5	試験 6	試験 7	試験 8	試験 9	試験 10	試験 11	試験 12
樹脂の系統	エポキシ4055RP	55.3	29.4	3.0	3.0		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	55.3
樹脂	フィニッシュ W-8050			46.7			46.7	46.7	46.7	46.7	46.7	
	フィニッシュ A-224S				47.3							
	エポキシ GT-230					47.1				47.3		
硬化剤	ADE	4.2										4.2
	エポキシ GT-230		29.4									
硬化剤	VESTAGON B-1530			9.3			9.3	9.3	9.3		9.3	9.3
	DGA				8.7					8.7		
	ARALDITE PT-810					6.3						
樹脂	アクリロニール 4F	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
その他	TPP		0.2									
	ペンソリン		0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	ARALDITE DT-312					3.1						
樹脂	タイベーク CR-90	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
多層構造粒子	製造例 9 (I)						10.0					
	製造例 10 (J)							10.0				
	製造例 11 (K)								10.0			
	製造例 12 (L)									10.0		
	製造例 13 (M)										10.0	
	製造例 14 (N)											10.0
耐プロット性 (40℃, 28日間)	○	○	○	○	○	○	×	△	△	○	○	△
塗膜外観	○	○	○	○	○	△	×	×	△	△	△	×
断面光沢度 (60°角)	89	89	89	89	89	70	58	62	72	75	73	30
塗膜厚 (μm)	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70
エリクセン (mm)	5	7	8	7	8	5	5	6	8	8	8	5
衝撃強度 (cm)	30	40	40	30	40	35	35	35	45	50	50	40
耐チッピング性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	×
耐屈曲性 (°mm)	8	4	6	4	4	8	6	4	4	2	0	6

【0054】 [表 2] および [表 3] に示すように、多層構造粒子 A～G を添加した実施例 1～15 は、多層構造粒子を添加しない比較例 1～5 と比べ、各粉体塗料系ともエリクセン、衝撃強度、耐チッピング性、加工性とも大きく向上しており、特に、耐チッピング性、加工性に対して優れた改良効果が認められた。また、最外層をヒドロキシル基で変性した多層構造粒子 B を使用した実施例 7～9 は未変性の多層構造粒子 A を使用したポリエステル系の実施例 3～5 と比較し、加工性、衝撃強度、

耐チッピング性とも向上しており、ヒドロキシル基を有する単量体による変性の効果が認められた。それに対し、Tg 20℃以下のポリマー層を有しない多層構造粒子 I を用いた比較例 6 では、塗膜物性の改良効果が認められなかった。また、Tg 50℃以上の最外層を有しない多層構造粒子 J、Tg 20℃以下のポリマー層に架橋性単量体を共重合していない多層構造粒子 K を用いた比較例 7～9 では塗膜の耐チッピング性、加工性の改良効果が小さく、また、塗膜の外観性や粉体塗料の耐プロッ

キング性が低下した。さらに、重量平均粒子径が小さな多層構造粒子LおよびMを用いた比較例10および11では、塗膜物性の改良はみとめられるものの、粒子径が小さいために塗装時の熔融粘度が高く、平滑性が低下しており、自動車車体外装など特に高いレベルの外観性の要求される用途では使用が難しい。

【0055】

*

*【発明の効果】本発明の多層構造粒子は、各種粉体塗料に対し優れた分散性を有し、これを配合した粉体塗料は、塗膜外観や耐ブロッキング性などの粉体塗料本来の特性を保持したまま、加工性、耐衝撃性および耐チップング性が著しく改良された塗膜を形成することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 佐々木 一郎

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85
号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニ
ー内

※

※ Fターム(参考) 4J038 CG142 CH032 CH042 CJ032
CJ042 CJ132 DB001 DD001
DG191 DG262 GA03 GA06
JB01 KA03 KA09 MA03 MA13
NA01 NA10 NA11 NA23 PB07
PC02